

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **2005-015531**

(43) Date of publication of application : **20.01.2005**

(51) Int.Cl. **C09D145/00**

C09D 5/16

C09D133/00

C09D133/04

C09D193/04

C09D201/02

(21) Application number : **2003-178624** (71) Applicant : **NIPPON PAINT MARINE KK**

(22) Date of filing : **23.06.2003** (72) Inventor : **HIGO KIYOAKI**

MATSUDA MASAYUKI

(54) **ANTIFOULING COATING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antifouling coating which can give coating films having excellent strengths, flexibility (crack resistance), polishing property, antifouling property and the like.

SOLUTION: This antifouling coating is characterized by containing an ester group-containing alicyclic hydrocarbon resin and/or a hydroxy group-containing alicyclic hydrocarbon resin.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-15531

(P2005-15531A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.C1.⁷

F I

テーマコード(参考)

C09D 145/00
C09D 5/16
C09D 133/00
C09D 133/04
C09D 193/04

C09D 145/00
C09D 5/16
C09D 133/00
C09D 133/04
C09D 193/04

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2003-178624 (P2003-178624)
平成15年6月23日 (2003.6.23)

(71) 出願人 597091890
日本ペイントマリン株式会社
神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号
(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男
(74) 代理人 100120019
弁理士 八木 敏安
(72) 発明者 肥後 清彰
神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号 日本
ペイントマリン株式会社内
(72) 発明者 松田 雅之
神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号 日本
ペイントマリン株式会社内
F ターム(参考) 4J038 BA232 CG061 CG071 CG141 CH121
CH151 CJ291 CM021 JA51 NA05
NA11

(54) 【発明の名称】防汚塗料

(57) 【要約】

【課題】塗膜強度、可とう性(耐クラック性)、ポリッシング性、防汚性等に優れた塗膜を得ることができる防汚塗料を提供する。

【解決手段】エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を含む防汚塗料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を含むことを特徴とする防汚塗料。

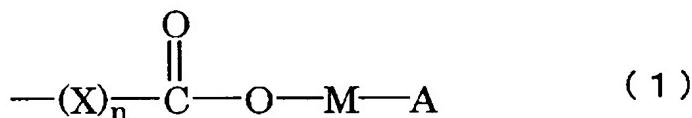
【請求項 2】

更に、加水分解型樹脂を含む請求項 1 記載の防汚塗料。

【請求項 3】

加水分解型樹脂は、アクリル樹脂側鎖に、下記一般式（1）；

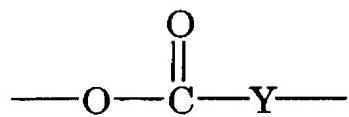
【化 1】



10

（式中、X は、

【化 2】



20

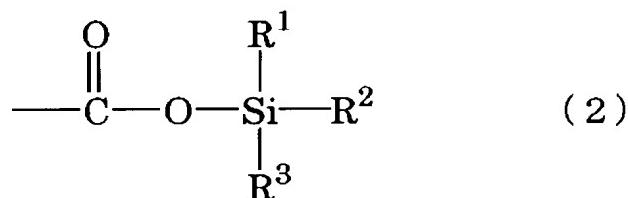
で表される基、n は 0 又は 1、Y は炭化水素、M は 2 倍金属、A は一塩基酸の有機酸残基を表す。）

で表される基を少なくとも 1 つ有するアクリル樹脂である請求項 2 記載の防汚塗料。

【請求項 4】

加水分解型樹脂は、アクリル樹脂側鎖に、更に、下記一般式（2）；

【化 3】



30

（式中、R¹、R² 及び R³ は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素残基を表す。）

で表される基を少なくとも 1 つ有するアクリル樹脂である請求項 3 記載の防汚塗料。

【請求項 5】

一塩基酸が、一塩基環状有機酸である請求項 3 又は 4 記載の防汚塗料。

【請求項 6】

一塩基酸が、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類、ナフテン酸、アビエチン酸、水素添加アビエチン酸及びデヒドロアビエチン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 3、4 又は 5 記載の防汚塗料。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル樹脂、及び、それを含有する防汚塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】

船舶、漁網、その他の水中構造物には、フジツボ、イガイ、藻類等の海洋生物が付着しや

50

すぐ、それによって、船舶等では効率のよい運行が妨げられ燃料の浪費を招く等の問題があり、また漁網等では目詰まりが起こったり、耐用年数が短くなる等の問題が生じる。これら水中構造物に対する生物の付着を防止するために、通常、水中構造物の表面に防汚塗料を塗布することが行われている。

【0003】

このような防汚塗料の1つとしてロジン系塗料が提案されている。ロジンは、アルカリ溶液に対して微溶解性を有し、弱アルカリ性である海水に溶解する性質を有するものであるため、防汚剤を効果的に海水中に徐放させることができる。このため、ロジン系塗料は広く海洋生物付着防止塗料に用いられている。

10

【0004】

しかし、ロジンはそれ自体では物性的に脆弱であるため、それを補うために、一般的に、塗料中に他の合成樹脂等を含ませる必要がある。また、ロジンを使用して得られる塗膜は、可とう性（耐クラック性）、ポリッシング性、防汚性等の物性が満足できるものではない。

【0005】

ロジン系化合物、特定構造のシリル化合物及び／又は有機シリルエステル基含有重合体と防汚剤とを含有する防汚塗料組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。これは、ロジンとの相溶性が良好なカルボン酸を有機シリル基で保護したポリマーを使用した塗料組成物である。

20

【0006】

しかし、得られる塗膜の強度は充分なものではなく、可とう性等の物性も満足できるものではない。このため、得られる塗膜の強度に優れるとともに、可とう性（耐クラック性）、ポリッシング性、防汚性等の物性にも優れた防汚塗膜を得ることができる防汚塗料の開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、塗膜強度、可とう性（耐クラック性）、ポリッシング性、防汚性等に優れた塗膜を得ることができる防汚塗料を提供することを目的とするものである。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を含むことを特徴とする防汚塗料である。

40

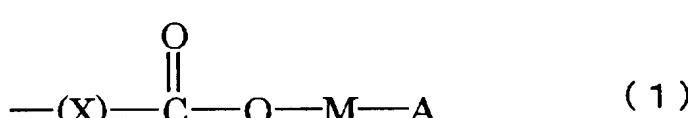
上記防汚塗料は、更に、加水分解型樹脂を含むものであることが好ましい。

【0009】

上記加水分解型樹脂は、アクリル樹脂側鎖に、下記一般式(1)；

【0010】

【化4】

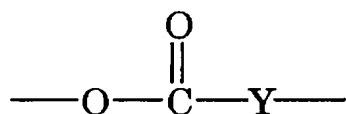


【0011】

(式中、Xは、

【0012】

【化5】



【0013】

で表される基、nは0又は1、Yは炭化水素、Mは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。)で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であることが好ましい。

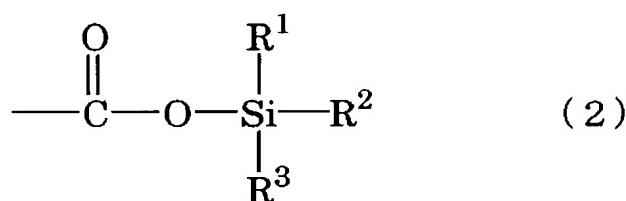
【0014】

上記加水分解型樹脂は、アクリル樹脂側鎖に、更に、下記一般式(2)；

10

【0015】

【化6】



【0016】

(式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素残基を表す。)で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であることが好ましい。

20

【0017】

上記一塩基酸が、一塩基環状有機酸であることが好ましい。

上記一塩基酸が、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類、ナフテン酸、アビエチン酸、水素添加アビエチン酸及びデヒドロアビエチン酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明の防汚塗料は、船舶、漁網、その他の水中構造物に適用することによって塗膜強度、可とう性(耐クラック性)、ポリッシング性、防汚性等に優れた塗膜を得ることができるものである。

30

【0019】

上記防汚塗料は、エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を含むものである。上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂、上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を防汚塗料中に配合すると、従来から使用されているロジンを配合した防汚塗料を使用する場合に比べて、得られる塗膜の塗膜強度を向上させることができる。また、上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を含む防汚塗料により得られる塗膜は、得られる可とう性(耐クラック性)、ポリッシング性、防汚性等にも優れるものである。このため、本発明の防汚塗料は、船舶、漁網、その他の水中構造物に好適に適用することができる。

40

【0020】

公知の可塑剤としては、塩素化パラフィン等の疎水性化合物が汎用されている。上記疎水性化合物は、海水に対する溶解性がないため、これを配合した防汚塗料は充分な防汚性能を發揮することが困難である。また、ポリエーテルポリオールのような親水性可塑剤を含有する塗膜は、海水中に浸漬させたときに海水の浸入を抑制することができず、このため、塗膜の全体膨潤などが発生し、塗膜状態を保つことが困難である。これに対して、上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂は、微溶解性を示すものであるから、上記問題を生じることがなく、塗膜に対して充分な可とう性を与えることができる。

50

【0021】

上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂は、シクロペニタジエンを原料にして重合させ、更に変性させることにより得ることができる樹脂であり、エステル基を有すると共に樹脂の主たる骨格に脂環を有する樹脂である。

【0022】

上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂の数平均分子量は、GPC換算で、下限150、上限3000であることが好ましい。150未満であると、塗膜強度の向上に寄与しないおそれがある。3000を超えると、塗膜形成時のレベリング性を低下させるおそれがある。上記下限は、200であることがより好ましく、上記上限は、1000であることがより好ましい。

10

【0023】

上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂の市販品としては、例えば、クイントン1500、クイントン1525L（商品名、日本ゼオン社製）等を挙げることができる。上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂は、シクロペニタジエンを原料にして重合させ、更に変性させることにより得ができる樹脂であり、水酸基を有すると共に樹脂の主たる骨格に脂環を有する樹脂である。

20

【0025】

上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂の数平均分子量は、GPC換算で、下限150、上限3000であることが好ましい。150未満であると、塗膜強度の向上に寄与しないおそれがある。3000を超えると、塗膜形成時のレベリング性を低下させるおそれがある。上記下限は、200であることがより好ましく、上記上限は、1000であることがより好ましい。

【0026】

上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂の市販品としては、例えば、クイントン1700（商品名、日本ゼオン社製）等を挙げることができる。上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0027】

上記防汚塗料は、上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂以外に、更に、加水分解型樹脂を含むものであることが好ましい。加水分解型樹脂を配合することによって、防汚性に優れた塗膜を形成することができる。

【0028】

上記加水分解型樹脂としては特に限定されず、従来から防汚塗料に使用されている樹脂をすべて用いることができ、例えば、有機シリル基含有ポリマー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】

上記加水分解型樹脂は、アクリル樹脂側鎖に、上記一般式(1)で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂（以下、アクリル樹脂(A)ともいう。）であることが好ましい。上記アクリル樹脂(A)は、上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂、上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂との相溶性に優れるため、得られる塗膜の強度を向上させることができ、また、優れた長期防汚性を有する塗膜を得ることもできる。

40

【0030】

上記一般式(1)において、Mは2価金属であり、2価金属(M)としては、例えば、長期周期律表中3A～7A、8、1B～7B族元素を挙げることができる。なかでも、銅、亜鉛が好ましい。

【0031】

上記2価金属(M)は、上記アクリル樹脂固形分中、下限0.3質量%、上限20質量%含有されていることが好ましい。0.3質量%未満では、得られる塗膜における金属塩の

50

部分が加水分解しても樹脂中の溶出が極めて遅く、20質量%を超えると、得られる塗膜の溶出速度が速すぎて、何れも好ましくない。下限0.5質量%、上限15質量%であることがより好ましい。

【0032】

上記一般式(1)において、Aは、一塩基酸の有機酸残基であり、上記一塩基酸としては、例えば、一塩基環状有機酸等を挙げることができる。

上記一塩基環状有機酸としては特に限定されず、例えば、ナフテン酸等のシクロアルキル基を有するもののほか、三環式樹脂酸等の樹脂酸及びこれらの塩等を挙げることができる。

【0033】

上記三環式樹脂酸としては特に限定されず、例えば、ジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸等を挙げることができ、このようなものとしては、例えば、アビエタン、ピマラン、イソピマラン、ラブダン各骨格を有する化合物があり、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、水添アビエチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、レボピマル酸、デキストロピマル酸、サンダラコピマル酸等を挙げができる。これらのうち、加水分解が適度に行われるので長期防汚性に優れるほか、塗膜の耐クラック性、入手容易性にも優れることから、アビエチン酸、水添アビエチン酸及びこれらの塩が好ましい。

【0034】

上記一塩基環状有機酸としては、高度に精製されたものである必要はなく、例えば、松脂、松の樹脂酸等を使用することもでき、このようなものとしては、例えば、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類等を挙げることができる。ここでいうロジン類とは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等である。ロジン類、水添ロジン類及び不均化ロジン類は、廉価で入手しやすく、取り扱い性に優れ、長期防汚性を発揮する点で好ましい。これらの一塩基環状有機酸は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

本発明で使用できる一塩基酸のうち、上記一塩基環状有機酸以外のものとしては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、クロル酢酸、フルオロ酢酸、吉草酸等の炭素数1～20のもの等を挙げができる。これらの一塩基酸は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

上記一般式(1)における一塩基酸の有機酸残基のうち、下限5モル%、上限100モル%が環状有機酸であることが好ましい。下限15モル%、上限100モル%であることが好ましく、下限25モル%、上限100モル%であることが更に好ましい。5モル%未満であれば、長期の防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が達成できない。

【0037】

上記一塩基環状有機酸残基を導入するために使用する一塩基環状有機酸の酸価は、下限100mg KOH/g、上限220mg KOH/g、好ましくは下限120mg KOH/g、上限190mg KOH/gである。この範囲内である場合には、上記アクリル樹脂の加水分解が適度に行われることにより、安定したポリッシングレート(研磨速度)を長期間維持し、防汚効果を長期に保つことができる。更に好ましくは下限140mg KOH/g、上限185mg KOH/gであることが望ましい。

【0038】

上記一般式(1)におけるYとしては、炭化水素であれば特に限定されず、例えば、重合性不飽和有機酸单量体にフタル酸、コハク酸、マレイン酸等の二塩基酸を付加した場合における残基を挙げることができる。上記Yは、不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルに二塩基酸を付加し、これを共重合して樹脂を得ることにより導入することができ、又は、樹脂を製造する際に又は製造した後に上記二塩基酸を存在させて導入することもできる。この場合、n=1となる。

【0039】

10

20

30

40

50

上記アクリル樹脂(A)は、例えば、以下の方法により得ることができる。

(1) 重合性不飽和有機酸とその他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させることにより得られた樹脂と、一塩基酸の金属塩とを反応させる方法、(2) 重合性不飽和有機酸と金属化合物と一塩基酸とを反応させるか、又は、重合性不飽和有機酸と一塩基酸の金属塩とを反応させ、得られる金属含有不飽和単量体と、その他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させる方法、等を挙げることができる。

【0040】

上記重合性不飽和有機酸としては特に限定されず、例えば、カルボキシル基を1つ以上有するものが挙げられ、このようなものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸；マレイン酸及びこのモノアルキルエステル、イタコン酸及びこのモノアルキルエステル等の不飽和二塩基酸及びこのモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのマレイン酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのフタル酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのコハク酸付加物等の不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルの二塩基酸付加物等を挙げができる。これらの重合性不飽和有機酸は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】

上記その他の共重合可能な不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等のエステル部の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のエステル部の炭素数が1～20の水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸環状炭化水素エステル；(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、重合度2～10のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル；炭素数1～3のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート等のほか、(メタ)アクリルアミド；スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル等のビニル化合物；クロトン酸エステル類；マレイン酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類等の不飽和二塩基酸のジエステルを挙げができる。上記(メタ)アクリル酸エステル類のエステル部分は炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルである。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

上記金属化合物としては特に限定されず、例えば、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、塩基性炭酸塩等を挙げができる。これらの金属化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記一塩基酸としては特に限定されず、例えば、上述したものを持挙げができる。

【0043】

上記アクリル樹脂(A)の数平均分子量としては特に限定されず、下限2000、上限100000であることが好ましく、下限3000、上限40000であることがより好ましい。2000未満であると、塗膜の造膜性が低下するおそれがあり、100000を超えると、得られる塗料の貯蔵安定性が悪くなり実用に適さないだけでなく、塗装時に大量の希釈溶剤の使用により公衆衛生、経済性等の点で好ましくない。

【0044】

上記アクリル樹脂(A)は、酸価100～250mg KOH/gであることが好ましい。100mg KOH/g未満であると、側鎖に結合させる金属塩の量が少なくなり、防汚性に劣ることがあり、250mg KOH/gを超えると、溶出速度が速すぎて、長期の防汚

10

20

30

40

50

性が望めない。

【0045】

上記加水分解型樹脂は、アクリル樹脂側鎖に、上記一般式(1)で表される基を少なくとも1つ有し、かつ、更に、上記一般式(2)で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂(以下、アクリル樹脂(B)ともいう。)であることがより好ましい。これにより、得られる塗膜が安定したポリッシングレート(研磨速度)を長期間にわたって維持することができるため、より優れた長期防汚性を発揮させることができる。また、上記アクリル樹脂(B)は、上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂、上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂との相溶性に優れるため、得られる塗膜の強度も優れている。

【0046】

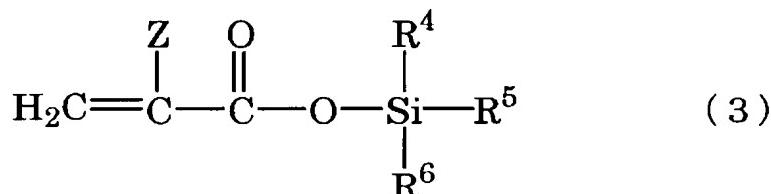
上記一般式(2)において、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素残基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等の炭素数が20以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基；シクロヘキシル基、置換シクロヘキシル基等の環状アルキル基；アリール基、置換アリール基等が挙げられる。置換アリール基としては、ハロゲン、炭素数18程度までのアルキル基、アシル基、ニトロ基又はアミノ基等で置換されたアリール基等を挙げができる。なかでも、得られる塗膜において安定したポリッシングレート(研磨速度)を示し、防汚性能を長期間安定して維持することができる観点から、イソプロピル基が好ましい。

【0047】

上記アクリル樹脂(B)は、第一の工程として、重合性不飽和有機酸3～50質量%、下記一般式(3)；

【0048】

【化7】



【0049】

(式中、Zは、水素原子又はメチル基を表し、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素残基を表す。)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレート90～5質量%、及び、その他の共重合可能な不飽和单量体を重合させる工程、次いで第二の工程として、上記第一の工程により得られた樹脂、金属化合物、及び、一塩基酸を反応させることにより得ることができる樹脂である。

【0050】

上記第一の工程で使用する重合性不飽和有機酸及びその他の共重合可能な不饱和单量体としては、例えば、上記アクリル樹脂(A)で述べたものと同様のものを挙げができる。上記重合性不飽和有機酸及び上記その他の共重合可能な不饱和单量体は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】

上記重合性不飽和有機酸は、第一の工程における重合に用いられるモノマー成分100質量%中に、下限3質量%、上限50質量%含まれるものであることが好ましい。3質量%未満であると、塗装した塗膜の柔軟性や可撓性に劣るおそれがあり、50質量%を超えると、長期間にわたって防汚性を維持できないおそれがある。

【0052】

10

20

30

40

50

上記一般式(3)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートにおいて、Zは、水素原子又はメチル基を表す。上記R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素残基を表し、例えば、上記R¹、R²及びR³と同様の炭化水素残基を挙げることができる。

【0053】

上記一般式(3)におけるR⁴、R⁵及びR⁶が、すべてイソプロピル基であることがより好ましい。これにより、得られる塗膜において、ポリッシングレート(研磨速度)がより安定したものとなり、防汚性能をより長期間安定して維持することが可能となる。

【0054】

上記一般式(3)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、トリメチルシリル(メタ)アクリレート、トリエチルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*n*-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*i*-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*n*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*i*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*s*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*n*-アミルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*n*-ヘキシルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*n*-オクチルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*n*-ドデシルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリー-*p*-メチルフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリベンジルシリル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0055】

上記一般式(3)で示されるトリオルガノ(メタ)アクリレートとしてはまた、エチルジメチルシリル(メタ)アクリレート、*n*-ブチルジメチルシリル(メタ)アクリレート、ジ-*i*-プロピル-*n*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、*n*-オクチルジ-*n*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、ジ-*i*-プロピルステアリルシリル(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルフェニルシリル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、ラウリルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル-*m*-ニトロフェニルメチルシリル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。なかでも、安定したポリッシングレート(研磨速度)を長期間維持する点から、トリー-*i*-プロピルシリル(メタ)アクリレートが好ましい。これらのトリオルガノシリル(メタ)アクリレートは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】

上記一般式(3)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートは、第一の工程における重合に用いられるモノマー成分100質量%中に、上限90質量%、下限5質量%含まれるものである。90質量%を超えると、塗装した塗膜に剥離が生じるおそれがあり、5質量%未満であると、得られる樹脂中のトリオルガノシリル基の割合が少なくなり、長期防汚性が望めないおそれがある。上限70質量%、下限10質量%であることが好ましい。

【0057】

上記第一の工程において、重合させる方法としては特に限定されず、例えば、上記重合性不飽和有機酸、上記トリオルガノシリル(メタ)アクリレート及び上記その他の共重合可能な不飽和单量体からなるモノマー成分を、アゾ化合物、過酸化物等の重合開始剤と混合して混合溶液を調製した後、例えば、キシレン、*n*-ブタノール等の溶剤中に滴下して、加熱条件下に反応させる方法等を挙げることができる。

【0058】

上記第一の工程により得られた樹脂の数平均分子量としては特に限定されず、下限2000、上限100000であることが好ましく、下限3000、上限40000であることがより好ましい。2000未満であると、塗膜の造膜性が低下するおそれがあり、100000を超えると、得られる塗料の貯蔵安定性が悪くなり実用に適さないだけでなく、塗装時に大量の希釈溶剤の使用により公衆衛生、経済性等の点で好ましくない。

【0059】

10

20

30

40

50

上記第一の工程により得られた樹脂は、酸価 30 ~ 300 mg KOH / g であることが好ましい。30 未満であると、側鎖に結合させる金属塩の量が少なくなり、防汚性に劣ることがあり、300 を超えると、溶出速度が速すぎて、長期の防汚性が望めない。

【0060】

上記第二の工程は、上記第一の工程により得られた樹脂、金属化合物、及び、一塩基酸を反応させる工程である。即ち、この第二の工程により得られるアクリル樹脂は、上記一般式(2)で示される側鎖を少なくとも1つ有するものとなる。

【0061】

上記第二の工程で使用する金属化合物及び上記一塩基酸としては、例えば、上記アクリル樹脂(A)で述べたものと同様のものを挙げることができる。上記金属化合物及び上記一塩基酸は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。としては特に限定されず、例えば、上述したものを挙げができる。

10

【0062】

上記第二の工程において、上記第一の工程により得られる樹脂、金属化合物及び一塩基酸を反応させる方法は、従来公知の方法により行うことができるが、加熱・攪拌等は金属エステルの分解温度以下で行うことが望ましい。

【0063】

上記アクリル樹脂(B)は、上述した方法以外に、例えば、以下の方法により得ることができる。

20

(1) 重合性不飽和有機酸と上記一般式(3)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートとその他の共重合可能な不飽和单量体とを重合させることにより得られた樹脂と、一塩基酸の金属塩とを反応させる方法、(2) 重合性不飽和有機酸と金属化合物と一塩基酸とを反応させるか、又は、重合性不飽和有機酸と一塩基酸の金属塩とを反応させ、得られる金属含有不飽和单量体と、上記一般式(3)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートと、その他の共重合可能な不飽和单量体とを重合させる方法、等を挙げることができる。

【0064】

上述したような方法で得られたアクリル樹脂(B)は、上記一般式(3)で示されるトリオルガノシリル(メタ)アクリレートに由来する側鎖と、上記一般式(2)で示される側鎖とを、それぞれ少なくとも1つ有するものであることから、トリオルガノシリル基を有する樹脂を含む防汚塗料を用いて得られる塗膜のように、一定時間経過後に塗装した塗膜が溶解してしまうことを防止することができ、また、得られる塗膜のポリッシングレート(研磨速度)は長期間安定したものとなり、クラックも生じにくくなることにより、長期間にわたってより優れた防汚性を示すものとすることが可能となる。

30

【0065】

上記加水分解型樹脂(例えば、上述したようにして得られたアクリル樹脂(A)、(B))は、エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び/又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂、必要に応じて防汚剤を含む慣用の添加剤を添加して本発明の防汚塗料を調製することができる。この防汚塗料は、自己研磨性を有する加水分解型防汚塗料である。

40

【0066】

本発明の防汚塗料には、塗膜の物性や塗膜の消耗速度を調整するために、上記加水分解型樹脂のほかに他のバインダー樹脂を含むことができる。上記他のバインダー樹脂は、加水分解型樹脂に対する樹脂固形分に基づく質量比〔加水分解型樹脂〕 : 〔他のバインダー樹脂〕が 100 : 0 ~ 50 : 50 で含むことが好ましい。上記他のバインダー樹脂の割合が上記範囲を超えると、優れた長期防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が保てず好ましくない。

【0067】

上記他のバインダー樹脂としては、例えば、塩素化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケート、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポ

50

リ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィン、ロジン、水添ロジン、ナフテン酸、脂肪酸及びこれらの2価金属塩等を挙げることができる。

【0068】

上記エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂と上記水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂との合計固形分質量(I)と、上記加水分解型樹脂の固形分質量(II)との配合比[(I)/(II)]は、3/97~60/40であることが好ましい。5/95未満であると、エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂、水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を添加することによる塗膜強度の効果の向上がみられないおそれがある。60/40を超えると、防汚塗料としての諸性能が充分に満足できないおそれがある。5/95~40/60であることがより好ましい。

10

【0069】

上記防汚塗料には、上記加水分解型樹脂とエステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び/又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂とに、例えば、防汚剤、可塑剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加することができる。

【0070】

上記防汚剤としては特に限定されず、公知のものを使用することができ、例えば、無機化合物、金属を含む有機化合物及び金属を含まない有機化合物等を挙げることができる。

【0071】

上記防汚剤としては特に限定されず、例えば、亜酸化銅、マンガニーズエチレンビスジチオカーバメート、ジンクジメチルカーバーメート、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2, 4, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、ジンクエチレンビスジチオカーバーメート、ロダン銅、4, 5, -ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N, N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩及び銅塩、テトラメチルチウラムジサルファイド、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピルブチルカーバーメート、ジヨードメチルパラトリスルホン、フェニル(ビスピリジル)ビスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、トリフェニルボロンピリジン塩、ステアリルアミン-トリフェニルボロン、ラウリルアミン-トリフェニルボロン等を挙げることができる。これらの防汚剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0072】

上記防汚剤の使用量は、塗料固形分中、下限0.1質量%、上限80質量%が好ましい。0.1質量%未満では防汚効果を期待することができず、80質量%を越えると塗膜にクラック、剥離等の欠陥が生じることがある。下限1質量%、上限60質量%であることがより好ましい。

【0073】

上記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシリルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸イソブチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤；トリクレンジリン酸、トリクロロエチルリン酸等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤；ジオクチルすずラウリレート、ジブチルすずラウリレート等の有機すず系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレン等を挙げることができる。これらの可塑剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0074】

上記顔料としては、例えば、沈降性バリウム、タルク、クレー、白亜、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイト等の体質顔料；酸化チタン、酸化ジルコン、塩基性硫酸

40

50

鉛、酸化すず、カーボンブラック、黒鉛、ベンガラ、クロムイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナクリドン等の着色顔料等を挙げることができる。これらの顔料は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0075】

上記溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、オクタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ホワイトスピリット等の炭化水素類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；n-ブタノール、プロピルアルコール等のアルコール等を挙げができる。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0076】

上記のほか、その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、フタル酸モノブチル、コハク酸モノオクチル等の一塩基有機酸、樟腦、ひまし油等；水結合剤、タレ止め剤；色分かれ防止剤；沈降防止剤；消泡剤等を挙げができる。

20

【0077】

本発明の防汚塗料は、例えば、上記加水分解型樹脂に、エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加し、ボールミル、ペブルミル、ロールミル、サンドグラインドミル等の混合機を用いて混合することにより、調製することができる。

上記防汚塗料は、常法に従って被塗物の表面に塗布した後、常温下又は加熱下で溶剤を揮散除去することによって乾燥塗膜を形成することができる。

20

【0078】

本発明の防汚塗料は、エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂及び／又は水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂を含むものであるため、得られる塗膜の塗膜強度を向上させることができ、可とう性（耐クラック性）、ポリッシング性、防汚性等にも優れるものである。また、上記防汚塗料が上記アクリル樹脂（A）、（B）を含む場合には、長期防汚性に優れる塗膜を形成することができる。このため、本発明の防汚塗料を船舶、漁網、その他の水中構造物の表面に塗装することによって優れた防汚性を有する防汚塗膜を好適に得ることができる。

30

【0079】

【実施例】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

【0080】

樹脂ワニスの調製

40

以下に示した樹脂ワニス製造例1～3によりワニスA～Cを調製した。なお、表1中に記載のモノマーは下記の化合物であり、得られたワニスA～Cのガードナー粘度（25°C）を表1に示した。

E A：アクリル酸エチル

C H M A：メタクリル酸シクロヘキシリ

C H A：アクリル酸シクロヘキシリ

M - 9 0 G：メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールエステル（N K エステルM - 9 0 G、新中村化学社製）

M M A：メタクリル酸メチル

A A：アクリル酸

50

M A A : メタクリル酸

T I P S I : アクリル酸トリイソプロピルシリル

【0081】

樹脂ワニス製造例 1

攪拌機、冷却機、温度制御装置、窒素導入管、滴下ロートを備えた4つ口フラスコにキシレン72部、n-ブタノール18部を加え115℃に保った。この溶液中に表1の配合(質量部)に従ったモノマー、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート2部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後1時間保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分が50.0%、粘度11ポイズ、数平均分子量5000のワニスAを得た。得られた樹脂は、酸価が130であった。

10

【0082】

樹脂ワニス製造例 2

樹脂ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシレン64部、n-ブタノール16部を加え115℃に保った。この溶液中に表1の配合(質量部)に従ったモノマー、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート2部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシレン16部、n-ブタノール4部、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート0.2部の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、1.5時間保温した。得られた樹脂溶液中の固形分が49.6%、粘度6ポイズ、数平均分子量6000のワニスBを得た。得られた樹脂は、酸価が70であった。

20

【0083】

樹脂ワニス製造例 3

樹脂ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシレン64部、n-ブタノール16部を加え115℃に保った。この溶液中に表1の配合(質量部)に従ったモノマー、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート3部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシレン16部、n-ブタノール4部、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート0.2部の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、1.5時間保温した。得られた樹脂溶液中の固形分が49.7%、粘度9.5ポイズ、数平均分子量6500のワニスCを得た。得られた樹脂は、酸価が160であった。

30

【0084】

【表1】

		樹脂ワニス製造例		
		1	2	3
樹脂ワニス		A	B	C
モノマー (質量部)	EA	14.18	26.02	16.30
	CHMA	15.00	15.00	15.00
	CHA	—	—	15.00
	M-90G	10.00	10.00	20.00
	MMA	—	—	11.17
	AA	8.34	8.98	10.27
	MAA	9.96	—	12.26
TIPSI		42.52	40.00	—
酸価		130	70	160
固形分(%)		50.0	49.6	49.7
ガードナー粘度(25°C)		W-X	T-U	V-W

10

20

30

40

50

【0085】

アクリル樹脂ワニスの調製

樹脂ワニス製造例1～3で得られたワニスA～Cを用いて、以下に示したアクリル樹脂ワニス製造例1～3によりワニス1～3を調製した。

【0086】

アクリル樹脂ワニス製造例1

アクリル樹脂ワニス製造例1と同様の反応容器中に、ワニスA100部、酢酸銅24.1部、水添ロジン(酸価160)40.6部、キシレン60部加えてリフラックス温度まで昇温し、流出する酢酸、水、溶剤の混合溶液を除去し、同量のキシレンを補充しながら反応を18時間継続した。反応の終点は、流出溶剤中の酢酸量を定量して決定した。

冷却後、ブタノールとキシレンを加え、固形分が50.2%のワニス1を得た。

【0087】

アクリル樹脂ワニス製造例2

アクリル樹脂ワニス製造例1と同様の反応容器中に、ワニスB100部、酢酸銅37.06部、ナフテン酸(NA-165、酸価165、大和油脂工業社製)60.6部を用いることのほかは、アクリル樹脂ワニス製造例1と同様に反応を行い、固形分が50.6%のワニス2を得た。

【0088】

アクリル樹脂ワニス製造例3

アクリル樹脂ワニス製造例1と同様の反応容器中に、ワニスC100部、酢酸銅29.6部、ピバリン酸12.6部を用いることのほかは、アクリル樹脂ワニス製造例1と同様に反応を行い、固形分が45.2%のワニス3を得た。

【0089】

実施例 1～3、比較例 1

アクリル樹脂ワニス製造例 1～3 で得られたワニス 1～3 及び表 2 で示すその他の成分を使用して、高速ディスパーにて混合することで、塗料組成物を調製し、下記評価方法に従って長期防汚性及び塗膜状態を評価した。評価結果を表 3 に記載した。なお、表 2 中に記載のエステル基含有脂環族系炭化水素樹脂、水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂、防汚剤は下記の化合物であり、アクリル樹脂は「パラロイド B-66」（ローム アンド ハース社製）、タレ防止剤は「ディスパロン A630-20X」（楠本化成社製）である。

エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂 1：「クイントン 1500」（日本ゼオン社製）

エステル基含有脂環族系炭化水素樹脂 2：「クイントン 1525L」（日本ゼオン社製）

水酸基含有脂環族系炭化水素樹脂 1：「クイントン 1700」（日本ゼオン社製）

10

防汚剤 1：ZPT（ジンクピリチオン）

防汚剤 2：CuPT（カッパーピリチオン）

防汚剤 3：ピリジントリフェニルボラン

防汚剤 4：2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン

防汚剤 5：4, 5-ジクロロ-2-nオクチル-3(2H)イソチアゾロン

防汚剤 6：N,N'ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド

防汚剤 7：ステアリルアミン-トリフェニルボロン

防汚剤 8：ラウリルアミン-トリフェニルボロン

20

【0090】

【表 2】

単位:質量部	実施例			比較例
	1	2	3	1
ワニス1	40	0	0	0
ワニス2	0	32	0	0
ワニス3	0	0	35	35
エステル基含有脂環族炭化水素樹脂1	8	0	5	0
エステル基含有脂環族炭化水素樹脂2	0	7	0	0
水酸基含有脂環族炭化水素樹脂1	0	0	3	0
亜酸化銅	0	35	35	35
亜鉛華	23	5	5	5
弁柄	2	2	2	2
防汚剤1	2	4	4	4
防汚剤2	2	2	0	0
防汚剤3	8	0	0	0
防汚剤4	0	0	2	0
防汚剤5	2	0	0	0
防汚剤6	0	2	0	0
防汚剤7	1	0	0	0
防汚剤8	1	0	0	0
塩素化パラフィン	2	0	0	2
ウッドロジン	0	0	0	4
タレ防止剤	2	2	2	2
メチルイソブチルケトン	2	2	2	3
キシレン	5	7	5	8
合計	100	100	100	100

10

20

30

40

【0091】

(評価)

耐クラック性試験（乾湿交番試験）

乾燥塗膜を40℃の海水に1週間浸漬し、1週間室内乾燥を1サイクルとした乾湿交番試験を最大20サイクルまで実施した。途中で塗膜にクラックが発生した場合は、クラックが発生した時点で試験を終了し、その時点でのサイクル数を点数とした。20サイクル行ってもクラック発生がないものを良好とした。

【0092】

ポリッシングレート（研磨速度）

上記塗料組成物を、予め防錆塗料を塗布してあるblast板に乾燥膜厚300μmになるように塗布し、2昼夜室内に放置し乾燥させて試験板を得た。上記試験板を直径750mm長さ1200mmの円筒側面に取り付け、海水中で周速15ノットで24月間連続回転

50

させた。3ヶ月毎の試験板の塗膜消耗量(μm、合計量)を測定した。結果を表3に示した。

【0093】

塗膜状態

上記によって6ヶ月経過後の試験板の塗膜状態を目視で観察し塗膜状態を評価した。結果を表3に示した。

【0094】

長期防汚性

上記により塗膜状態を観察した後の試験板を岡山県玉野市にある日本ペイント社臨海研究所設置の実験用筏で生物付着試験を行い防汚性を評価した。結果を表3に示した。

10

表3中の月数は筏浸漬期間を示し、数値は付着性物の塗膜面積に占める割合を示す。

10

【0095】

【表3】

		実施例			比較例
		1	2	3	1
塗膜強度		良好	良好	良好	12サイクル
塗膜消耗量(μm)	0ヶ月	0	0	0	0
	3ヶ月	18	10	23	46
	6ヶ月	40	28	45	90
	9ヶ月	55	40	68	125
	12ヶ月	74	52	93	148
	15ヶ月	93	70	115	160
	18ヶ月	113	87	133	168
	21ヶ月	130	100	147	172
	24ヶ月	145	115	158	175
長期防汚性	3ヶ月	0	0	0	0
	6ヶ月	0	0	0	0
	9ヶ月	0	0	0	0
	12ヶ月	0	0	0	20
	18ヶ月	0	0	0	50
	24ヶ月	0	0	20	100
塗膜状態		正常	正常	正常	クラック発生

20

30

40

【0096】

表3より、実施例の防汚塗料得られる塗膜は、優れた塗膜強度を有し、安定したポリッシングレート(研磨速度)を長期間維持するものであり、また、長期防汚性及び優れた塗膜状態を示した。

50

【0097】

【発明の効果】

本発明の防汚塗料は、上述した構成よりなるので、塗膜強度、可とう性（耐クラック性）、ポリッシング性、防汚性等に優れた塗膜を得ることができるものである。従って、上記防汚塗料は、船舶、漁網、その他の水中構造物に好適に適用されるものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C O 9 D 201/02

F I

C O 9 D 201/02

テーマコード（参考）